

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」

平成 12 年度採択研究代表者

井上 晴夫

(東京都立大学大学院工学研究科 教授)

「水を電子源とする人工光合成システムの構築」

1. 研究実施の概要

本研究では地球環境に調和する「水を原料(電子源、酸素源)とする人工光合成型物質変換およびエネルギー変換システム」の構築へのブレークスルーを得ることを目的としている。地球上に於ける理想的な「物質変換およびエネルギー変換システム」である植物の営む光合成は水分子から電子を二酸化炭素に移動させる反応である。人工的な光合成をフラスコの中で実現することは人類の夢であり世界中で研究されているが、実現は未だ疑問視されてきた。その最大の問題は水分子から電子を取ることが困難な点にあった。そのような背景で、最近、研究代表者が独自の発想とアプローチで特別の金属錯体に可視光を当てると水分子から電子を取ることができると見出した。本研究はこの発見を手がかりに人工光合成実現のためのブレークスルーの指針を得ようとするものである。地球温暖化の主因とされる二酸化炭素を化学的に固定するには還元剤(電子源)が必要である。しかし固定化するための還元反応が新たな汚染物質を生成するのでは意味がなくなる。本研究ではエネルギー的にも物質循環の視点からも理想的な電子源としての水分子に着目し「水を電子源、酸素源とする錯体分子触媒による人工光合成型エネルギー変換、物質変換システム」を構築する。天然の光合成を人工的に再現しようとする試みは人類の夢であり大きい知的資産が形成される。本研究により得られた指針により人工光合成型物質変換システム構築が可能になれば二酸化炭素固定のための理想的な電子源として水分子を採用することが可能になり、水分子からの水素生成、二酸化炭素の還元という物質循環とエネルギーの両面でのクリーン・リサイクルシステムが達成できることになる。

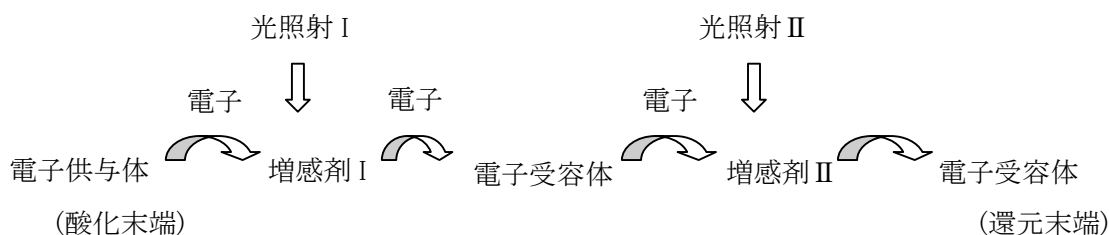
2. 研究実施内容

研究目的

本研究では水を電子源、酸素源とする可視光による物質変換システムの構築、と光による二酸化炭素還元能を有する錯体分子触媒系の開発を有機的に融合、連結することにより合計2光子による「水を電子源とする二酸化炭素の光還元系、人工光合成系」を構築する事を大目標にしている。

研究方法および研究実施の要点

研究の実施は5年間を1)計画、準備、装置立ち上げ期、2)展開期、3)融合、発展期にわけ以下の3グループ編成で効率よく進める。



段階的な2光子の駆動による人工光合成系

平成 13 年度に行った研究概要

(1) 第一グループ 水を電子源、酸素源とする可視光による物質変換システムの構築

(水／電子源グループ)

研究代表者が見出したアンチモンなどの高原子価金属を有する金属ポルフィリン類、ルテニウムポルフィリン類などを光増感剤とする可視光誘起エポキシ化反応を出発点とし徹底的な反応例検索、基質特異性、金属特異性、反応場特異性などに対する検討を基礎に水分子の活性化過程の本質を解明する。

平成 12 年度末にプロジェクトチームが発足し、実質的に一年間の計画、準備、装置立ち上げ期が終了した。以下にこれまでの主な準備状況、研究経過をまとめる。

1) 計測装置の導入、立ち上げ

反応活性種、中間体の検出、動的挙動の観測の為、極短パルスレーザーフラッシュフォトリス装置を導入した。Up-conversion 法による時間分解発光測定、過渡吸収測定系のいずれも設計通りの性能、分解能で測定することができている。特に過渡吸収は吸光度 0.001 の精度で良好な S/N 比信号が得られている。異方的光反応場観測のためのレーザー顕微分光測定装置も設計、導入した。

2) 水を電子源とする光増感酸素化反応の反応機構の解明と活性種の検討

人工光合成システムの重要な単位反応として期待される Ru(II)ポルフィリンを増感剤とする光酸素化反応の反応機構の詳細について反応生成物の液性による影響を詳細に検討し、活性中間体が少なくとも 2 種類存在し、互いに酸塩基平衡状態にあることを明らかにした。DFT量子化学計算により予測される 2 種の金属オキソ錯体の電子構造について詳細に検討した。今後の反応系設計にとって極めて重要な知見を得ることができた。

3) 水を電子源とする完全可逆の電子受容—供与反応系の構築

Ru(II)ポルフィリンを増感剤とする可視光酸素化反応系の電子受容体系として二酸化チタン半導体の伝導体を利用することにより、酸化末端ではアルケンのエポキシ化を誘起し還元末端では水素発生が進行するという可視光による水を電子源とする水素発生系(犠牲試薬を含まない電子受容系)を構築することができた。

4) 多孔質シリカゲルに担持したアンチモン及びゲルマニウムポルフィリン錯体の光触媒作用

アンチモン及びゲルマニウムをシリカゲルに担持させた触媒を調製し、不均一系によるポルフィリン錯体の光触媒作用について検討した。シクロヘキセンの可視光エポキシ化反応およびシク

ロアルカン類の可視光酸素化反応が効率良く進行することを見出した。

5) 軸配位子修飾アンチモンポルフィリン錯体における分子内エネルギー・電子移動

これまでに軸配位子として様々な π 電子系発色団を有するアンチモン(V)テトラフェニルポルフィリン錯体において、ポルフィリン環を光励起することにより軸配位子からポルフィリン環への分子内電子移動が進行し、更に軸配位子発色団を光励起することで軸配位子からポルフィリン環へ分子内励起エネルギー移動が起こることを見いだしている。本研究では、光合成反応中心の初期過程におけるより近いモデル系を目指して、新たに軸配位子発色団として、500nm 付近の可視部に吸収を有するボランージピリン(BDPY)を導入したアンチモンポルフィリン錯体の合成に成功し、その光物性を検討した結果、BDPY からの可視光エネルギー移動が効率良く進行することを明らかにした。

(2) 第二グループ 異方的光反応場の設計と構築

(反応場構築グループ)

分子素過程の視点からは高効率の異方的電子伝達を可能にする異方的光反応場、物質供給、生成物分離の視点からは巨視的にも異方性を有する光反応場の設計と構築を行う。

1) 異方的光反応場としての層状多フッ素化ハイブリッド化合物

異方性を有する光反応場として粘土などの層状化合物に注目し、新規多フッ素化界面活性剤とカチオン交換性粘土が形成するハイブリッド化合物を異方性光反応場として構築し光電子移動反応系への展開を図った。新規多フッ素化ハイブリッド化合物の微細構造、特に多フッ素鎖の微細配向などの詳細を明らかにすることができた。多フッ素化環境下においては増感剤—電子受容体間の電子移動は通常溶液中に比較し約一桁の加速されることを見出した。

2) 巨視的にも異方性を有する化学反応場としてのマイクロチャンネルプレート

巨視的にも異方性を有するマイクロチャンネルプレートの光反応場への展開に着手した。チャンネルプレート細孔内壁に表面化学析出法により二酸化チタン薄膜を析出させると共に、白金薄膜層を共析出させることに成功した。光捕集系構築にも着手した。

3) バナジン酸との複合 LB 膜の作成と光電気化学的挙動

製膜時に *in-situ* で複合化することを検討した。有機層としてジオクタデシルピオロゲン(DSV)またはルテニウムトリスビピリジル錯体のジノナデシル誘導体(Ru)とオリゴバナジン酸との複合LB膜を作成しその電気化学的挙動を観測した。

4) 自己組織化プロセスにもとづくナノ規則構造の形成と光機能デバイスへの応用

Alの陽極酸化により形成された規則チャンネルにもとづいて光の伝播を制御するフォトニック結晶、およびナノ規則構造を有する光半導体の作製について検討を行なった。

(3) 第三グループ 光による二酸化炭素還元能を有する錯体分子触媒系の開発

(二酸化炭素還元グループ)

1) レニウム錯体の特異な二酸化炭素還元特性と新規光触媒設計

様々な単座配位子Lを有する $fac-[Re(X_2bpy)(CO)_3L]^{n+}$ ($bpy = 2,2'$ -ビピリジン; $n = 0, 1$)型錯体を合成し、その二酸化炭素還元光触媒能を明らかにした。また、これまでに見いだしたレニウ

ム錯体の光配位子交換反応を活用して、新しいタイプのレニウムビスカルボニル錯体 $cis,trans-[Re(X_2bpy)(CO)_2(PR_2)L]^{n+}$ を種々合成し、その光触媒特性についても検討した。

2) 超分子レニウム錯体の合成

高い光触媒能を有するレニウム錯体を2-4個直鎖状に連結した超分子の合成に成功した。この合成法は、本研究で見いだしたレニウム錯体の光配位子交換反応を利用することで初めて確立したものである。この方法を活用すると、4核の環状レニウム錯体も簡便に合成できる。この新規光反応の機構を、種々の時間分解分光法等を駆使して初めて明らかにした。その結果、これまでまったく明らかになっていなかった、レニウムビピリジン錯体の LF 励起状態に関して詳細な情報を得られた。近傍に光触媒能を有するレニウムが複数個存在することにより、これらのレニウム多核錯体は、単核錯体とは違う二酸化炭素還元光触媒特性を発現する可能性がある。例えば、C-C 結合の形成や反応効率の飛躍的向上が期待できる。

3. 研究実施体制

(1) 第一グループ(水/電子源グループ)

- ① 研究グループ長 井上晴夫(東京都立大学大学院工学研究科、教授)
- ② 研究項目 水を電子源、酸素源とする可視光による物質変換システムの構築
光エネルギーの化学エネルギーへの変換と抽出
量子化学計算による錯体分子触媒系の設計と評価
レーザーフラッシュフォトリスによる光反応解析
水分子活性可能、二酸化炭素還元能を有する分子錯体の合成

(2) 第二グループ(反応場構築グループ)

- ① 研究グループ長 井上晴夫(東京都立大学大学院工学研究科、教授)
- ② 研究項目 異方的光反応場の設計と構築
異方的反応場としての層状化合物空間における光反応
異方的反応場の作成と分子計測

(3) 第三グループ(二酸化炭素還元グループ)

- ① 研究グループ長 石谷治(東京工業大学理工学研究科、助教授)
- ② 研究項目 光による二酸化炭素還元能を有する錯体分子触媒系の開発

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

- S. Takagi, H. Morimoto, T. Shiragami, and H. Inoue, Visible light induced oxygenation of cyclohexene with activation of water sensitized by dihydroxy coordinated tetraphenylporphyrinatotin(IV). *Res. Chem. Intermed.*, **26**, 171 (2000).
- S. Kato, F-Q. Chen, T. Shimada, T. Yatsushashi, H. Inoue, and C. Pac, Steady-State and Time-Resolved Fluorescence Analysis for a Cyanobiphenyl Mesogen in Polymer-Dispersed Liquid Crystal Films. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2642 (2000).

- T. Shinoda, T. Nishiwaki, and H. Inoue, Decomposition of Poly(4-hydroxystyrene sulfonate) in Alkaline Aqueous Solutions. *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2760(2000).
- R. Matsuoka, T. Yui, R. Sasai, K. Takagi, and H. Inoue, Enhanced Aggregation of Tin(IV)porphyrins in a Polyfluorinated Surfactant–Clay Hybrid Environment. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **341**, 333(2000).
- Y. Aikawa, T. Shimada, H. Tachibana, and H. Inoue, Photophysical Properties of Fluorenones with Chiral Substituents and their Asymmetric Recognition through Intermolecular Hydrogen Bonding Interactions in the Excited States. *J. Photosci.*, **6**, 165(2000).
- M. Iyoda, N. Nakamura, M. Todaka, S. Ohtsu, K. Hara, Y. Kuwatani, M. Yoshida, H. Matsuyama, M. Sugita, H. Tachibana, and H. Inoue, Novel Synthesis of Hexaaryl[3]radialenes via Dibromo[3]dendralenes. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 7059(2000).
- 藤嶋昭、井上 晴夫、次世代人工光合成へのブレークスルー、「光化学新世紀への開花」、日本化学会編, 1-5(2000).
- 井上晴夫、新しい反応手法としての「高次元異方性制御」、「光化学新世紀への開花」日本化学会編, 45-52(2000).
- 藤嶋昭、井上晴夫、入江正浩、大須賀篤弘、橋本和仁、増原宏、21世紀化学の潮流を探る (2)光化学分野, 化学と工業、**53**, 922(2000).
- L. Biczok, T. Berces, T. Yatsushashi, H. Tachibana, and H. Inoue, The Role of Intersystem Crossing in the Deactivation of the Singlet Excited Aminofluorenones. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 980(2001).
- S. Takagi, T. Shimada, T. Yui, and H. Inoue, High Density Adsorption of Porphyrins onto Clay Layer without Aggregation: Characterization of Smectite–Cationic Porphyrin Complex. *Chem. Lett.*, 128(2001).
- Tajima, K. Kato, K. Matsunaga, and H. Inoue, Photoamination of 1-Hydroxyanthraquinones, *J. Photochem. Photobiol.A: Chem.*, **140**, 127(2001).
- M. Sugita, T. Shimada, H. Tachibana, and H. Inoue, Factors Controlling the Deactivation Induced by Hydrogen-bonding Interaction: Steric and Electronic Effects on Dual Anisotropic Relaxation Processes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2012 (2001).
- A. Morimoto, T. Yatsushashi, T. Shimada, L. Biczok, D. A. Tryk, and H. Inoue, Radiationless Deactivation of an Intramolecular Charge Transfer Excited State through Hydrogen Bonding: Effect of Molecular Structure and Hard–Soft Anionic Character in the Excited State. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 10488 (2001).
- A. Morimoto, T. Yatsushashi, T. Shimada, S. Kumazaki, K. Yoshihara, and H. Inoue, Molecular Mechanism of the Intermolecular Hydrogen Bond between 2-Piperidinoanthraquinone and Alcohol in the Excited State: Direct Observation of the Out-of-Plane Mode Interaction with

- Alcohol by Transient Absorption Studies. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 8840 (2001).
- Y. Yamaguchi, T. Yui, S. Takagi, T. Shimada, and H. Inoue, Intercalation of Metalloporphyrin–Surfactant Complex into Layered Niobate and the Photochemical Injection of Electrons to Niobate, *Chem. Lett.*, 644 (2001).
 - M. Sugita, T. Shimada, H. Tachibana, and H. Inoue, Chemical behavior of oxygen–radical:quenching process of cumyloxyl radical by nicotinamide derivatives. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **143**, 141 (2001).
 - S. Takagai, T. Shimada, M. Eguchi, T. Yui, H. Yoshida, D. A. Tryk, and H. Inoue, High Density Adsorption of Cationic Porphyrins on Clay Layer Surfaces Without Aggregation: The Size–Matching Effect, *Langmuir*, **18**, 2265 (2002).
 - T. Yui, S. R. Uppili, T. Shimada, D. A. Tryk, H. Yoshida, and H. Inoue, Microscopic Structure and Microscopic Environment of a Polyfluorinated Surfactant/Clay Hybrid Compound: Photochemical Studies of Rose Bengal, *Langmuir*, in press (2002).
 - S. Takagi, D. A. Tryk, and H. Inoue, Photochemical Energy Transfer of Cationic Porphyrin Complexes on Clay Surface, *J. Phys. Chem., B*, in press (2002).
 - T. Yui, H. Yoshida, H. Tachibana, D. A. Tryk, and H. Inoue, Intercalation of Polyfluorinated Surfactants into Clay Minerals and the Characterization of the Hybrid Compounds, *Langmuir*, **18**, 891(2002).
 - H. Nishikiori, R. Sasai, N. Arai, K. Takagi, Intercalation of Spirooxazine Induced Zinc Cation Chelation in Montmorillonite and its Photochromic Behavior, *Chem. Lett.*, 1142 (2000).
 - R. Sasai, H. Ogiso, I. Shindachi, K. Takagi, Photochromism of Diarylethene Intercalated in Clay Minerals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **345**, 39 (2000).
 - R. Sasai, H. Ogiso, I. Shindachi, T. Shichi, K. Takagi, Photochromism in Oriented Thin Films Prepared by the Hybridization of Diarylethenes in Clay Interlayers, *Tetrahedron*, **56**, 6979(2000).
 - R. Sasai, T. Shichi, K. Gekko, K. Takagi, Continuously Changing the Conformational Dependence of saponite Hybrid materials on the Intercalation Degree: Electric Linear Dichroism of Stilbazolium Derivatives Intercalated in Saponite Clay, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **73**, 1925(2000).
 - M. Seki, H. Uchida, Y. Maeda, S. Yamauchi, K. Takagi, Y. Ukai, Y. Matsushita, Study on the Thermodynamic Interactions between Isotactic Polypropylene and Ethylene–1–Hexene Random Copolymers by SANS, *Macromolecules*, **33**, 9712 (2000)
 - 高木克彦、無機層状空間を反応場とする光化学反応、川村理化学研究所報告, 1 (2000).
 - T. Shichi and K. Takagi, Clay Minerals as Photochemical Reaction Fields, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **1**, 113 (2000).
 - K. Takagi and T. Shichi, Solid State and Surface Photochemistry, Chapter. 2, pp 31 – 110, “Photophysics and Photochemistry in Clay Minerals,” ed.by V. Ramamurthy and K.S. Schanze in

Molecular and Supramolecular Photochemistry, Vol. 5, Marcel Dekker, Inc., New York, **2000**.

- R. Sasai, H. Itoh, I. Shindachi, T. Shichi, K. Gekko, K. Takagi, Photochromism of Clay-Diarylrthene Hybrid Materials in Optically Transparent Gelatin Films, *Chem. Mat.*, **13**, No. 6, 2012–2016 (**2001**).
- O. Ohtani, H. Katoh, and K. Takagi, Reversible Morphological Changes Induced by the Photodimerization of Bis(4-Octadecyloxystilbazolium) Isophthalate Films, *Chem. Lett.*, 48–49 (**2002**).
- O. Ohtani, R. Sasai, T. Adachi, I. Hatta, and K. Takagi, Self-Assembled Thin Solid Films of Dioctadecyldimethylammonium Cinnamate Lamella Units That Control the Photostationary State of E-Z Photoisomerizations, *Langmuir*, **18**, 1165–1170 (**2002**).
- M. Seki, U. Masaaki, N. Ikeda, Y. Matsushita, K. Takagi, Future Technology for Polyolefin Polymerization Catalysis 2001, *Technology and Education Publishers*, in press (**2002**).
- M. Seki, S. Yamamoto, Y. Aoki, K. Takagi, K. Izumi, S. Nojima, Small-angle X-ray Scattering Study of Thermoreversible Physical Gels from Poly(vinyl chloride), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **39**, 2340 (**2001**).
- Z. Guozhen, T. Shichi, T. Zhiwi, and K. Takagi, Synthesis of a PET-Clay Hybrid Materials, *Chem. Lett.*, 410–411 (**2002**).
- K. Kikuta, K. Ohta, and K. Takagi, Synthesis of Transparent Magadiite-Silica Hybrid Monoliths, *Chem. Mat.*, in press (**2002**).
- T. Shichi, Y. Minamikawa, N. Yasuda, N. Yamada, Y. Okamoto, and K. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.*, to be published (**2002**).
- T. Itoh, T. Shichi, and K. Takagi, Structural Study of Self-assembling Stearate Ions in Hydrotalcite Clay Composites, *Langmuir*, to be published (**2002**).
- H. Masuda, M. Watanabe, K. Yasui, D. Tryk, T. Rao, and A. Fujishima, Fabrication of Nanostructured Diamond Honeycomb Film, *Adv. Mater.*, **12**, 444(**2000**).
- H. Masuda, K. Yasui, T. Yanagishita, M. Nakao, T. Tamamura, K. Nishio, Direct Nanomolding of Semiconductor Single Crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L256(**2000**).
- H. Masuda, M. Ohya, K. Nishio, H. Asoh, M. Nakao, M. Nohtomi, A. Yokoo, and T. Tamamura, Photonic Band Gap in Anodic Porous Alumina with Extremely High Aspect Ratio Formed in Phosphoric Acid Solution, *Jpn. J. App. Phys.*, **39**, L1039(**2000**).
- K. Honda, T. Rao, A. Fujishima, M. Watanabe, K. Yasui, and H. Masuda, Electrochemical Characterization of the Nanoporous Honeycomb Diamond Electrode as an Electrical Double-Layer Capacitor, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 659 (**2000**).
- H. Masuda, K. Yasui, M. Watanabe, K. Nishio, T. Rao, and A. Fujishima, Fabrication of Ordered Diamond/metal Nano-composite Structures, *Chem. Lett.*, 1112(**2000**).
- H. Masuda, K. Yasui, and K. Nishio, Fabrication of Ordered Arrays of Multiple Nanodots

Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask, *Adv. Mater.*, **12**, 1031(2000).

- H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao, and T. Tamamura, Square and Triangular Nanohole Array Architectures in Anodic Porous Alumina, *Adv. Mater.*, **13**, 189(2001).
- H. Masuda, T. Yanagishita, K. Yasui, K. Nishio, I. Yagi, T. Rao, and A. Fujishima, Synthesis of Well-Aligned Diamond Nanocylinders, *Adv. Mater.*, **13**, 247(2001).
- H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, and H. Masuda, Fabrication of Ideally Ordered Porous Alumina with 63 nm Hole Periodicity Using Sulfuric Acid, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B19**, 569(2001).
- H. Masuda, M. Yotsuya, M. Asano, K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, Self-Repair of Ordered Pattern of Nanometer Dimensions Based on Self-Compensation Properties of Anodic Porous Alumina, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 826 (2000)
- 益田秀樹, 高規則性陽極酸化ポーラスアルミナの作製とナノファブ리케이션への応用, 応用物理, **69**, 558(2000)
- 益田秀樹, 阿相英孝, 陽極酸化ポーラスアルミナを用いた二次元フォトニック結晶, 日本結晶成長学会誌, **28**, 19 (2001).
- 益田秀樹, 西尾和之, 陽極酸化ポーラスアルミナ皮膜のナノテクノロジーへの応用, アルトピア, **31**, No.2, 30 (2001).
- 益田秀樹, 自己組織化アルミナナノチャンネルの形成と機能的応用, 化学工業, **52**, 169(2001).
- Hirohisa YOSHIDA, Thermal properties of gels, “Gels Handbook”, Vol. 1 Ch3., Edits by Y. Osada and K. Kajiwara, Academic Press (2000)
- Zhao-Fen JIN, Yutaka ASAKO, Yoshiyuki YAMAGUCHI, Hirohisa YOSHIDA, Thermal and water storage characteristics of super-absorbent polymer gel which absorbed aqueous solution of calcium chloride, *International J. Heat and Mass Transfer*, **43**, 3407 (2000)
- Min YANG, T. TSUKAME, H. SAITOH, Hirohisa YOSHIDA, Yoshio SHIBASAKI, Characterization of poly(styrene-co-methacrylonitrile)s obtained by low-temperature radiation polymerization and thermal degradation behavior measured by Py-GC and CRTG, *J. Polym. Sci., Part A*, **38**, 3569 (2000)
- Koji MINEWAKI, Tadashi KATO, and Hirohisa YOSHIDA, Determination of Layer Thickness in Lamellar Phase Formed by Nonionic Surfactant and Water, *Activity Report on Neutron Scattering Research*, **7**, 179 (2000)
- Koji MINEWAKI, Tadashi KATO, Hirohisa YOSHIDA, Masayuki IMAI, Kazuki ITO, Small-Angle X-ray Scattering from the Lamellar Phase Formed in a Nonionic Surfactant (C16E7)-Water System. Analysis of Peak Position and Line Shape., *Photon Factory Activity Report*, **19**, 245 (2000)
- Koji Minewaki, Tadashi Kato, Hirohisa Yoshida, Masayuki Imai and Kazuki Ito, Small-angle

X-ray Scattering from the lamellar phase formed in a nonionic surfactant (C16E7)-water system. Analysis of peak position and line shape., *Langmuir*, **17**, 1864 (2001)

- Hirohisa. Yoshida, Yasuhiko. Houshito, K Mashiko, Keita. Masaka, and Shigeo. Nakamura, Thermal expansion of liquid crystalline polyesters having phenanthrene moieties by the simultaneous DSC-XRD method, *J. Thermal Analysis Calorimetry*, **64**. 456 (2001)
- Hirohisa. Yoshida, Gongzheng.Zhang, Takamasa. Kitamura and Tadashi.Kawai, Compatibility of polyer blends evaluated by crystallization dynamics observed by the simultaneous DSC-FTIR method, *J. Thermal Analysis Calorimetry*, **64**. 577 (2001)
- Riko. Ozao, Hirohisa. Yoshida, Yutaka. Ichimura, Takeshi. Inaba, and Moyuru. Ochiai, Crystallization of anodic alumina membranes studied by simultaneous TG-DTA/FTIR, *J. Thermal Analysis Calorimetry*, **64**. 915 (2001)
- Riko. Ozao, Moyuru. Ochiai, Hirohisa. Yoshida, Yutaka. Ichimura , and Takeshi. Inaba, Preparation of g-alumina membranes from sulphuric electrolyte anodic alumina and its transition to a-alumina, *J. Thermal Analysis Calorimetry*, **64**. 923-932 (2001)
- Tadashi Kato, Koji Minewaki, Hirohisa Yoshida, Masayuki Imai and Kazuki Ito, Scattering study of the lyotropic lamellar phase in aqueous solution of nonionic surfactants, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **132**, 25 (2001)
- H. Konno, K. Sakamoto, O. Ishitani, Regiospecific hydride transfer from cis-[Ru(bpy)2(CO)(CHO)]+ (bpy = 2,2'-bipyridine) to NAD+ model compounds: A model for enzymatic reactions by aldehyde dehydrogenases, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **39**, 4061(2000).
- H. Konno, A. Kobayashi, K. Sakamoto, F. Fagalde, N. E. Katz, H. Saitoh, O. Ishitani, Synthesis and properties of [Ru(tpy)(4,4'-X2bpy)H]+ (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine, bpy = 2,2'-bipridine, X = H and MeO), and their reactions with CO₂ *Inorg. Chim. Acta*, 299, 155(2000).
- K. Koike, J. Tanabe, S. Toyama, H. Tsubaki, K. Sakamoto, J. R. Westwell, F. P. A. Johnson, H. Hori, H. Saitoh, O. Ishitani, New Synthetic Routes to Biscarbonylbipyridinerhenium(I) Complexes cis,trans-[Re(X₂bpy)(CO)₂(PR₃)(Y)]^{nt}(X₂bpy = 4,4'-X₂-2,2'-bipyridine) via Photochemical Ligand Substitution Reactions, and Their Photophysical and Electrochemical Properties, *Inorg. Chem.*, **39**, 2777(2000).
- H. Hori, K. Koike, K. Takeuchi, O. Ishitani, Photocatalytic Reduction of Acetylpyridine to Pinacol Using [fac-Re(bpy)(CO)₃{4-(MeCO)py}]⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine, py = pyridine). *Chem. Lett.*, 376(2000).
- K. Sakamoto, D. Li, O. Ishitani, M. Utiyama, T. Fukuyama, Collection of sulfur dioxide in gas stream using artificial lung, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, **35**, 242(2000).

(2) 特許出願

なし